

Abstract not available for CN1154127

Abstract of corresponding document: US5492947

A barrier film composition can comprise a thermoplastic web comprising a thermoplastic polymer and a dispersed cyclodextrin composition having substituents that compatibilize the cyclodextrin in the film. The thermoplastic/cyclodextrin film obtains substantial barrier properties from the interaction between the substituted cyclodextrin in the film material with a permeant. The substituents on the cyclodextrin molecule causes the cyclodextrin to be dispersible and stable in the film material resulting in an extrudable thermoplastic. Such materials can be used as a single layer film material, a multilayer film material which can be coated or uncoated and can be used in structural materials wherein the thermoplastic is of substantial thickness resulting in structural stiffness. The cooperation between the cyclodextrin and the thermoplastic polymer provides barrier properties to a web wherein a permeant can be complexed or entrapped by the cyclodextrin compound and held within the film preventing the permeant from passing through the film into the interior of a film, an enclosure or container. The permeant can comprise a variety of well known materials such as moisture, aliphatic or aromatic hydrocarbons, monomer materials, off flavors, toxic compounds etc.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[19]中华人民共和国专利局



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95193754.5

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08L101/00

C08L 5/16 C08L 23/00

//(C08L101/00,5 : 16)

[43]公开日 1997年7月9日

[11]公开号 CN 1154127A

[22]申请日 95.5.16

[30]优先权

[32]94.6.23 [33]US[31]08 / 264,771

[86]国际申请 PCT / US95 / 05999 95.5.16

[87]国际公布 WO96 / 00260 英 96.1.4

[85]进入国家阶段日期 96.12.23

[71]申请人 阿斯彭研究公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 威拉德·E·伍德

奈尔·J·比弗森

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘玲

权利要求书 8 页 说明书 40 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 含有一种热塑塑料和相容的环糊精衍生物的防护材料

[57]摘要

一种防护膜组合物，可包括一种含热塑聚合物的热塑织物和一种带有使环糊精相容于膜的取代基的分散的环糊精组合物。此热塑塑料/环糊精膜通过膜材料中取代环糊精与渗透物的相互作用获得基本的防护性能。环糊精分子上的取代基使环糊精分子在膜材料中是可分散且稳定的，并导致一种可挤压的热塑塑料。此种材料可用作单层膜材料、多层膜材料，而这些膜材料可被涂层或不被涂层，并能用于结构材料，其中热塑塑料具有基本的产生结构硬度的厚度。环糊精与热塑聚合物之间的协同作用为织物提供了防护性能，其中，渗透物可被环糊精化合物复合或捕获并保留在膜中，阻止渗透物穿过膜进入膜的内部、内容物或容器。渗透物可以包括各种熟知的物质，如湿气、脂肪烃或芳香烃、单体材料、有味品、毒性化合物等等。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种热塑膜的组合物，含有改善的防护性能，此膜组成包括：
  - (a) 一种热塑聚合物织物（web）；和
  - (b) 一种均匀地分散在织物中的、有效地吸附渗透物量的聚合物相容环糊精衍生物；  
其中环糊精基本上没有内含的复合化合物。
2. 权利要求 1 中的膜，其中热塑聚合物包括含有 $\alpha$ -烯烃的乙烯基聚合物。
3. 权利要求 1 中的膜，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯的含氯的乙烯基聚合物。
4. 权利要求 3 中的膜，其中热塑聚合物包含聚（乙烯基氯-乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯-偏二氯乙烯）共聚物。
5. 权利要求 2 中的膜，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯-乙烯醇），聚（乙烯-丙烯酸）或聚（乙烯-甲基丙烯酸酯）共聚物。
6. 权利要求 1 中的膜，其中环糊精衍生物包括 $\beta$ -环糊精衍生物。
7. 权利要求 6 中的膜，其中环糊精衍生物在环糊精的一级碳原子上含至少一个取代基。
8. 权利要求 1 中的膜，其中环糊精包括 $\alpha$ -环糊精， $\beta$ -环糊精， $\gamma$ -环糊精或其混合物。
9. 权利要求 1 中的膜，其中热塑织物含有重量百分比约 0.1 ~ 5 % 的聚合物相容的环糊精衍生物。
10. 一种包装食品，它包含至少一种食品和基本上包裹该产品的包装，该包装包括一热塑膜组合物，具有改进的防护性能，此膜组合物包含：
  - (a) 热塑聚合物织物；及
  - (b) 一种均匀地分散在织物中的、有效地吸附渗透物量的聚合物相容环糊精衍生物；  
其中环糊精基本上没有内含复合化合物。
11. 权利要求 10 中的食品，其中热塑聚合物包括含 $\alpha$ -烯烃的乙烯基聚合物。

12. 权利要求 10 中的食品，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯的含氯的乙烯基聚合物。
13. 权利要求 12 中的食品，其中热塑聚合物包含聚（乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯 - 偏二氯乙烯）共聚物。
14. 权利要求 11 中的食品，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯 - 乙烯醇），聚（乙烯 - 甲基丙烯酸酯）共聚物。
15. 权利要求 10 中的食品，其中环糊精衍生物包括 $\beta$  - 环糊精衍生物。
16. 权利要求 10 中的膜，其中环糊精衍生物在环糊精的一级碳原子上含至少一个取代基。
17. 权利要求 10 中的食品，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。
18. 权利要求 10 中的食品，其中热塑织物含有重量百分比约 0.1 ~ 5 % 的聚合物相容的环糊精衍生物。
19. 一种阻止潮湿气转移到产品中的方法，该方法包括通过在湿气源和产品之间隔一热塑膜防护物把产品与湿气源分开，该膜防护物包括：
  - (a) 热塑聚合物织物；及
  - (b) 一种均匀地分散在织物中的、有效地吸附渗透物量的聚合物相容环糊精衍生物；

其中环糊精基本上没有内含复合化合物。
20. 权利要求 19 中的方法，其中热塑聚合物包括含有 $\alpha$  - 烯烃的乙烯基聚合物。
21. 权利要求 19 中的方法，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯基的含氯的乙烯基聚合物。
22. 权利要求 21 中的方法，其中热塑聚合物包含聚（乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯 - 偏二氯乙烯）共聚物。
23. 权利要求 20 中的方法，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯 - 乙烯醇），聚（乙烯 - 甲基丙烯酸酯）共聚物。
24. 权利要求 19 中的方法，其中环糊精衍生物包括 $\beta$  - 环糊精衍生物。
25. 权利要求 19 中的方法，其中环糊精衍生物在环糊精的一级碳原子上含

至少一个取代基。

26. 权利要求 19 中的方法，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。

27. 权利要求 19 中的方法，其中热塑织物含有重量百分比约 0.1 ~ 5 % 的聚合物相容的环糊精衍生物。

28. 一种阻止由烃类造成的食品污染的方法，该方法包括通过在烃类源和食品之间隔一热塑膜防护物把食品与烃类源分开，膜防护物包括：

(a) 热塑聚合物织物；及

(b) 一种均匀地分散在织物中的、有效地吸附渗透物量的聚合物相容环糊精衍生物；

其中环糊精基本上没有内含复合化合物。

29. 权利要求 28 中的方法，其中热塑聚合物包括含有 $\alpha$  - 烯烃的乙烯基聚合物。

30. 权利要求 28 中的方法，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯的含氯的乙烯基聚合物。

31. 权利要求 30 中的方法，其中热塑聚合物包含聚（乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯 - 偏二氯乙烯）共聚物。

32. 权利要求 29 中的方法，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯 - 乙稀醇），聚（乙烯 - 甲基丙烯酸酯）共聚物。

33. 权利要求 28 中的方法，其中环糊精衍生物包括 $\beta$  - 环糊精衍生物。

34. 权利要求 28 中的方法，其中环糊精衍生物在环糊精的一级碳原子上含至少一个取代基。

35. 权利要求 28 中的方法，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。

36. 权利要求 28 中的方法，其中热塑织物含有重量百分比约 0.1 ~ 5 % 的聚合物相容的环糊精衍生物。

37. 一种热塑膜组合物，具有改进的防护性能，此膜组合物包含：

(a) 一种具有熔体指数 0.1 ~ 4，分子量大于 200,000 的热塑聚乙烯，以及

(b) 一种均匀分散在织物中、具有约 0.1 ~ 5wt% 的有效地吸收渗透物量的聚

合物相容的环糊精衍生物;

其中环糊精基本上没有内含复合化合物。

38. 权利要求 37 的组合物，其中热塑聚乙烯包含线性聚乙烯。
39. 权利要求 38 的组合物，其中热塑聚乙烯包含线性低密度聚乙烯。
40. 权利要求 37 的组合物，其中聚乙烯具有约 0.2 ~ 3 的熔体指数。
41. 权利要求 37 的组合物，其中环糊精衍生物包括环糊精的乙酰基衍生物。
42. 权利要求 37 的组合物，其中环糊精衍生物包括环糊精的三甲基硅基衍生物。
43. 权利要求 37 的组合物，其中环糊精包括  $\beta$  - 环糊精。
44. 权利要求 37 的组合物，其中在环糊精的至少一个一级碳原子上形成环糊精衍生物。
45. 权利要求 37 的组合物，其中环糊精包括  $\alpha$  - 环糊精，  $\beta$  - 环糊精，  $\gamma$  - 环糊精或其混合物。
46. 权利要求 37 的组合物，其中环糊精以重量百分比约 0.1 ~ 2 % 的浓度存在。
47. 权利要求 37 的组合物，其中热塑聚乙烯包含一种织物。
48. 一种热塑膜组合物，具有改进的防护性能，此膜组合物包含：
  - (a) 包括含氯乙烯基聚合物的热塑膜，以及
  - (b) 一种均匀分散在织物中、渗透物吸收量的聚合物相容的环糊精衍生物；其中环糊精基本上没有内含复合化合物。
49. 权利要求 48 的膜组合物，其中热塑织物包括聚氯乙烯均聚物。
50. 权利要求 48 的膜组合物，其中热塑织物包括聚偏二氯乙烯均聚物。
51. 权利要求 48 的膜组合物，其中热塑织物包括聚(乙烯基氯 - 偏二氯乙烯)共聚物。
52. 权利要求 48 的膜组合物，其中热塑织物包括聚(乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯)共聚物。
53. 权利要求 48 的膜组合物，其中环糊精衍生物包括乙酰化的环糊精。
54. 权利要求 48 的膜组合物，其中环糊精衍生物包括环糊精的三甲基硅基衍生物。

55. 权利要求 48 的膜组合物，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。

56. 权利要求 48 的组合物，其中环糊精衍生物以约 0.5 ~ 2wt % 的浓度存在于热塑织物中。

57. 一种阻止食品被香气污染的方法，该方法包括通过在香气源和食品之间隔一种热塑膜防护物把食品与香气源分开，该膜防护物包括：

- (a) 热塑聚合物织物；及
- (b) 一种均匀分散在织物中、有效的香气渗透物吸收量的聚合物相容衍生环糊精；

其中环糊精基本上没有内含复合化合物。

58. 权利要求 57 的方法，其中热塑聚合物包括含有 $\alpha$  - 烯烃的乙烯基聚合物。

59. 权利要求 57 的方法，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯的含氯的乙烯基聚合物。

60. 权利要求 59 的方法，其中热塑聚合物包含聚（乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯 - 偏二氯乙烯）共聚物。

61. 权利要求 58 的方法，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯 - 乙烯醇），聚（乙烯 - 甲基丙烯酸酯）共聚物。

62. 权利要求 57 的方法，其中环糊精包括 $\beta$  - 环糊精。

63. 权利要求 57 的方法，其中环糊精在环糊精的一级碳原子上含至少一个取代基。

64. 权利要求 57 的方法，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。

65. 权利要求 57 的方法，其中热塑织物含有约 0.1 ~ 约 5wt % 的聚合物相容的环糊精衍生物。

66. 一种阻止从包括肉产品或含可可衍生物的食品中释放吸引害虫的香味的方法，该方法包括通过在食品和环境之间隔一种防护物来阻止吸引害虫的香味的释放，所述的防护物包括：

- (a) 热塑聚合物织物；及

(b) 一种均匀分散在织物中、有效的香味渗透物吸收量的聚合物相容衍生环糊精；

其中环糊精基本上没有内含复合化合物。

67. 权利要求 66 的方法，其中热塑聚合物包括含有 $\alpha$  - 烯烃的乙烯基聚合物。

68. 权利要求 66 的方法，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯的含氯的乙烯基聚合物。

69. 权利要求 68 的方法，其中热塑聚合物包含聚（乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯 - 偏二氯乙烯）共聚物。

70. 权利要求 67 的方法，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯 - 乙烯醇），聚（乙烯 - 甲基丙烯酸酯）共聚物。

71. 权利要求 66 的方法，其中环糊精包括 $\beta$  - 环糊精。

72. 权利要求 66 的方法，其中环糊精在环糊精的一级碳原子上含至少一个取代基。

73. 权利要求 66 的方法，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。

74. 权利要求 66 的方法，其中热塑织物含有约 0.1 ~ 约 5wt % 的聚合物相容的环糊精衍生物。

75. 一种生产热塑膜防护物组合物的方法，所述方法包括：

(a) 将一种可挤压热塑塑料和一种热塑聚合物相容的环糊精衍生物的掺合物导入温度为约 390 ~ 410°F、生产该热塑聚合物和与聚合物相容的环糊精衍生物的相容掺合物的熔融区中；

(b) 在产生 400 ~ 425°F 压出物的挤压模头，挤压该相容熔融掺合物；并

(c) 冷却该压出物形成膜。

76. 权利要求 75 的方法，其中挤压模头含有一个线性挤压模头，后接一个双轴取向步骤。

77. 权利要求 75 的方法，其中挤压模头包含一种环形挤压模头。

78. 权利要求 75 的方法，其中热塑塑料包括含分子量大于 200,000，熔体指数约为 0.1 ~ 4 的 $\alpha$  - 烯烃的乙烯基聚合物。

79. 权利要求 75 的方法，其中热塑聚合物包括含有乙烯基氯或偏二氯乙烯的含氯的乙烯基聚合物。
80. 权利要求 79 的方法，其中热塑聚合物包括聚（乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯）或聚（乙烯基氯 - 偏二氯乙烯）共聚物。
81. 权利要求 78 的方法，其中热塑聚合物包含聚乙烯醇，聚（乙烯 - 乙烯醇），聚（乙烯 - 甲基丙烯酸酯）共聚物。
82. 权利要求 75 的方法，其中环糊精包括 $\beta$  - 环糊精。
83. 权利要求 75 的方法，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。
84. 权利要求 78 的方法，其中聚合物是线性低密度聚乙烯。
85. 一种热塑膜组合物，具有改进的防护性能，此膜组合物包括：
- (a) 一种织物，包括具有熔体指数 0.1 ~ 4，分子量大于 200,000 的热塑聚丙烯织物，以及
- (b) 一种均匀分散在织物中、具有约 0.1 ~ 5wt% 的渗透物吸收量的聚合物相容的环糊精衍生物；
- 其中环糊精基本上没有内含复合化合物。
86. 权利要求 85 的组合物，其中聚合物分子量大于 250,000。
87. 权利要求 85 的组合物，其中聚丙烯具有约 0.2 ~ 3 的熔体指数。
88. 权利要求 85 的组合物，其中环糊精衍生物包括环糊精的乙酰基衍生物。
89. 权利要求 85 的组合物，其中环糊精衍生物包括环糊精的三甲基硅基衍生物。
90. 权利要求 85 的组合物，其中环糊精包括 $\beta$  - 环糊精。
91. 权利要求 85 的组合物，其中在环糊精的至少一个一级碳原子上形成环糊精衍生物。
92. 权利要求 85 的组合物，其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精， $\beta$  - 环糊精， $\gamma$  - 环糊精或其混合物。
93. 权利要求 85 的组合物，其中环糊精以重约 0.1 ~ 2wt % 的浓度存在。
94. 权利要求 85 的组分，其中热塑聚丙烯包含一种织物。
95. 一种热塑膜组合物，具有改进的防护性能，此膜组合物包括：

(a) 聚合物织物; 及

(b) 在织物上的涂层, 该涂层包括至少一层形成膜的聚合物与一种均匀分散在层中、有效的渗透物吸收量的聚合物相容的环糊精衍生物;  
其中环糊精基本上没有内含复合化合物。

96. 权利要求 95 的膜, 其中形成膜聚合物包括含有 $\alpha$  - 烯烃的乙烯基聚合物。

97. 权利要求 96 的膜, 其中形成膜聚合物包括聚乙烯或聚丙烯。

98. 权利要求 95 的膜, 其中形成膜聚合物包括含氯聚合物。

99. 权利要求 98 的膜, 其中含氯的聚合物包括乙烯基氯或偏二氯乙烯。

100. 权利要求 98 的膜, 其中形成膜聚合物包含聚(乙烯基氯 - 乙烯基乙酸酯)或聚(乙烯基氯 - 偏二氯乙烯)共聚物。

101. 权利要求 95 的膜, 其中形成膜聚合物包含聚乙烯醇, 聚(乙烯 - 乙烯醇), 聚(乙烯 - 丙烯酸), 聚(乙烯 - 甲基丙烯酸酯)共聚物。

102. 权利要求 95 的膜, 其中环糊精衍生物包括 $\beta$  - 环糊精衍生物。

103. 权利要求 95 的方法, 其中环糊精衍生物在环糊精的一级碳原子上含至少一个取代基。

104. 权利要求 95 的膜, 其中环糊精包括 $\alpha$  - 环糊精,  $\beta$  - 环糊精,  $\gamma$  - 环糊精或其混合物。

105. 权利要求 95 的膜, 其中涂层含有约 0.1 ~ 10wt % 的聚合物相容的环糊精衍生物。

106. 一种至少包含两种膜层压物, 其中至少一种膜包含权利要求 1 的膜。

# 说 明 书

---

含有一种热塑塑料和相容的环糊精衍生物的防护材料

## 发明领域

本发明涉及具有保护特性，用做包装材料的热塑聚合物的组合物。此热塑防护材料的形态可以是防护涂层、柔韧膜、半刚性或刚性薄板、或刚性结构。热塑防护材料也可以是涂料的形式，此涂料是从基于水或溶剂的热塑膜形成成分的溶液或悬浮液来生产的，所述的成分之一为防护物生成材料。此种膜薄板或涂层材料可做为包括水汽、有机物如脂肪烃和芳香烃、脂肪和芳香卤代物、杂环化合物、醇、醛、胺、羧酸、酮、醚、酯、硫化物、硫醇、单体等等及有味品和香味品等许多渗透物的防护层。本发明的热塑防护组合物可以经挤压、层压或模塑成各种实用的膜、薄板。单层、双层或多层膜可进一步涂层、印刷或压纹。

## 发明背景

对用热塑组合物制造的膜、半刚性或刚性薄板以及刚性容器包装材料的发展已给予了许多关注。在这些应用中，聚合组合物优先作为防止各种渗透成分通过的防护物，以阻止包含物和渗透物之间的接触。改进防护性质是膜和热塑树脂生产商的一个重要目标。

防护特性来自结构和材料组成双方。结构序列（order of structure）（如，）、材料的结晶性或无定形性，层或涂层的存在都可影响防护特性。许多材料的防护特性可通过液体结晶或自我定序分子（self-ordering molecular）技术，通过象乙烯-丙烯醇膜那样的轴向取向材料，或通过双轴取向的尼龙膜和通过使用其它有用的结构而得以提高。内部聚合物结构可以结晶或以某种方式定向（order）来提高对渗透物渗入的阻碍力。可以选择一种材料做为热塑聚合物或包装涂层，它阻止渗透物吸附到防护层表面。也可以选择材料来阻止渗透物透过防护层。已观察到符合Fick定律和非Fickian扩散的渗透。一般地，渗透依转移形式依赖于浓度和温度。

渗透过程可以描述成一多步事件。首先，渗透物分子与聚合物相互碰撞后被

吸着在聚合物中。然后，经随机 hop 发生通过聚合母体的迁移、最后渗透物从聚合物中解吸着，完成全过程。此过程的发生是为了减少膜外部和包装内部间存在的化学浓度差。有机分子通过包装膜的渗透性包括两个组成部分，分子在膜中的扩散速率和溶解性。扩散速率测量分子通过膜迁移有多快，它影响渗透分子在膜中移动的难易。溶解性是对处于透膜迁移位置的渗透分子浓度的测量。扩散和溶解性是防护膜性能的重要量度。对渗透过包装膜的有机气体有两种质量迁移机制：毛细流动和活性扩散。毛细流动包括小分子渗透过针孔或多孔介质，在高强防护膜中，这当然不是一个期望的特征。称为活性扩散的第二种机制包括，在流入面使渗透物进入一有效的非多孔膜的增溶作用，在浓度梯度（高浓度到低浓度）下的透膜扩散，以及从流出面以低浓度释放。所以在非多孔聚合膜中，渗透物的质量迁移包括三个步骤——吸着、扩散和解吸着。吸着和解吸着依赖于渗透物在膜中的溶解度。气体被聚合物吸着的过程可被认为包括两个阶段：气体在聚合物上凝聚，随后凝聚气体的溶液进入聚合物。对一薄膜聚合物，渗透作用是物质在渗透物浓度梯度下透过膜的流动。渗透作用的驱动力就是膜两侧的渗透物压力差。有几个因素决定渗透物分子渗透过膜的能力：渗透物的体积、形状、化学性质、聚合物的物理和化学特性、以及渗透物与聚合物之间的相互作用。

做为本申请的渗透物是指以真实可测浓度存在于环境中并能透过已知聚合材料迁移的物质。大量的渗透物是已知的。这些渗透物包括水汽、芳香烃和脂肪烃、单体组合物和残留物、香味品，有味品，香料、烟、农药、毒性物质，等等。典型的防护材料包括聚合物的单层膜、双层共挤压或层压聚合物膜，在膜或薄板的单面或双面具有一层或多层涂层的涂敷的单层、双层或多层膜。

两类广泛用作食品包装的防护聚合物是乙烯乙烯醇共聚物（EVOH）、乙烯乙烯乙酸酯共聚物（EVA）和聚偏二氯乙烯（PVDC）。其它有用的热塑塑料有乙烯丙烯酸材料，包括乙烯丙烯酸、乙烯甲基丙烯酸，等等。此种聚合物是商业可得的并呈现出一些对气体、味道、香味、溶剂和多数化学物质的抵抗力。PVDC 对湿气也是一个很好的防护物，而 EVOH 提供了非常好的加工性能并允许大量实用再研磨（regrind）的材料。EVOH 共聚树脂一般在各种乙烯基浓度的广泛程度上被应用。当乙烯含量减少时，对气体、味道和溶剂的防护特性增加。EVOH 树脂一般做为结构层用于与聚烯烃、尼龙或聚乙烯对苯二酸酯（PET）

共挤压。商业上，无定形的尼龙树脂进一步被制成单层瓶或薄膜。象单层聚乙烯对苯二酸酯、聚甲基戊烯或聚偏二氯乙烯膜那样的中等防护聚合材料是可以得到的。

现在实质的注意指向用于提高防护特性的各种技术上。物理防护物和活性化学防护物或捕集物在包装材料中的使用正进行积极的研究。注意力特别集中于特殊共聚物和三元共聚物材料的使用、特殊聚合掺合物的使用、用于防护材料的改进涂层如硅金属、有机金属的使用，以及其它策略。

另一种重要的防护技术包括使用用于聚合涂层或本体聚合材料的氧吸附剂或清除剂。金属还原剂如亚铁化合物、粉末氧化物或金属铂可以掺入到防护系统。这些系统通过在膜内把氧转变成稳定的氧化物来清除氧。已发展了非金属的氧清除剂，目的是减轻与金属或含金属物的味道或气味有关的问题。这样的系统包括含抗坏血酸（维生素 C）和其盐的化合物。近来的介绍包括对氧具有自身吸附力的有机金属分子。此分子把氧分子吸附到聚合物化学结构的内部，将氧从包装材料的内部或其封闭空间去除掉。

包装科学家正在继续开发新的聚合膜、涂膜、聚合物混合物等，利用材料的掺合物获得更高的防护特性。这些系统中许多已经获得了某种程度的利用，但是由于各种因素，包括不能以低价格获得防护性能，这些系统还没有取得实质上的商业成功。

在寻找聚合物掺合物或复合聚合材料中产生了与膜的物理性质有关的问题。膜必须保持实质的透明度、拉伸强度、抗渗透、撕裂抗力等，以在包装材料中保持实用。在膜挤压成形前向热塑塑料中掺合相异的材料常常导致膜特性的实质降低。发现用于聚合物混合物的相容聚合材料，以及用于聚合材料的相容添加剂，典型地需要相容性的经验证明，并且不遵从一个清晰完善的理论。但是，用常规测试方法表明混合材料获得改善的防护特性，而在透明度、加工性能和结构性质方面几乎没有变化，从而可证明相容性。因此，能够掺入聚合材料形成具有优良的防护特性而结构性质没有实质变化的包装用热塑塑料的开发是实际需要的。

#### 发明简要讨论

我发现通过在聚合物中用分散的相容环糊精衍生物形成防护层，可以改善热塑聚合物的防护特性，而在透明度、加工性能或结构性质上没有任何重要的降低。我已研制了两个实施方案。第一种包括用含有环糊精衍生物的热塑技术制造一种防护层。第二种为通过流延膜形成聚合物或聚合物形成材料与环糊精衍生物混合的悬浮液或溶液制得一种涂层以形成防护层。没有相容取代基的环糊精分子不能在大量材料中充分相容形成透明的有用防护层或包装材料。相容环糊精衍生物为一种实质上无包含复合物的化合物。对本发明术语“实质上无包含复合物”意味着膜中分散的环糊精衍生物的数量含有大部分的在环糊精分子内部无渗入物的环糊精环。加入的环糊精化合物应无复合物，但在生产过程中，由于聚合物降解或由于油墨或涂层成分，可能出现某些复合物。环糊精的内部空穴保持未被任何复合分子占据。

环糊精衍生物具有一个与环糊精分子键合的取代基团，此取代基团与聚合材料是相容的。环糊精是一个环状葡聚糖分子，分子中有六个或更多个葡萄糖单元。优选 $\alpha$ -环糊精( $\alpha$ CD)、 $\beta$ -环糊精( $\beta$ CD)、 $\gamma$ -环糊精( $\gamma$ CD)及它们的混合物。我们发现，环糊精分子的衍生化对形成环糊精材料是必须的，能使之有效地掺入到热塑主体聚合材料中，而不造成透明度、加工性能、结构或包装性能的丧失。环糊精分子上的取代基要选择成分、结构和极性与聚合物相匹配的，以保证环糊精在聚合材料中充分相容。进一步，选择能够掺入热塑聚合物中的衍生的环糊精，且通过采用常规热塑塑料生产技术可形成膜、半刚性或刚性薄板或其它的刚性结构。最后，我们发现，环糊精材料能够用于形成这样的热塑防护结构，而在结构性能上没有任何实质降低。此膜对来自聚合母体和产品贮存，以及使用环境的污染物质提供了一个捕集物或障碍物。生产包装膜材料的热塑聚合物是由精炼所得的可聚合单体制造的典型产品。用于聚合化学的任何精炼工序含有做为聚合母体杂质的残留单体、微量水平的精制烃、催化剂和催化剂副产物。而且生产后材料包装的环境，贮存和使用常常含有大量的污染物，该污染物能渗透过防护膜或薄板并污染食品或其它被包装物品。残留聚合挥发物通过用挤压机把环糊精分散到熔融的膜聚合物中而被复合。驻留时间或CD与熔融聚合物在挤压机桶内的混合时间启动残留聚合挥发物的复合。随着环境的污染物扩散过聚合物，在聚合物分散的未复合环糊精被认为不仅驻留在聚合分子链之间，而且驻留在不

明确的聚合链间空穴中。由于渗透物经弯曲途径扩散透过聚合物，当它们扩散透过膜时，未复合的环糊精能够复合渗透物分子。相同渗透物在膜中的环糊精分子间的一些连续的复合和释放是可能的。换句话说，是膜内的环糊精在复合和释放。由于环糊精存在而造成的空穴的数目和体积，使扩散速率会增加。改性的环糊精优选具有与聚合物相容的化学性质，并且具有不对膜的防护性能产生有害影响的体积和形状。

环糊精的有益效应高于其它高防护膜技术的两倍。首先，环糊精有复合在所有聚乙烯和聚丙烯包装膜中固有的残留有机挥发性污染物的能力。其次，环糊精提供了特有的复合渗透物的能力，否则此渗透物可以分散入包装膜—改善产品质量和安全性。

由于所有的包装膜对有机气体是可渗透的，测定渗透物透过膜的数量与时间的关系是特殊包装膜的一个重要性能测试。对低水活性包装食品产品（饼干，甜点心，谷类食品），以上描述的渗透过程要快。根据包装外部的相对湿度和产品的贮存温度，渗透的过程可以加快或减慢。随着包装外部相对湿度的增加，包装内部与外部之间的压力差加大。差别越大和/或温度越高，有机渗透物扩散透过膜越快。本研究用于测试膜样品的方法是用最坏情况（包装外 60 % 相对湿度和包装内部 0.25 水活性）的贮藏寿命条件，以加速测试的结果。从污染了用于在包装材料上印刷的油墨，用于聚合物或纸或箔衬层的粘合系统，或来自汽油、柴油燃料、涂层溶剂、清洁材料、产品香味、食品等的各种环境污染物的食品产品可获得所用的有机渗透物浓度。相对湿度，水活性以及渗透物浓度已经用来测定目前工业上使用的各种高防护膜。在高防护膜的性能中有四个重要参数。第一个是渗透物开始扩散透过包装壁所用时间，已知为“延迟时间”，第二个是渗透物扩散透过膜的速率，第三个是在给定时间内渗透物能够穿过膜的总数量，第四个是防护物对抗渗透物的效率。

图 1 是未衍生化的环糊精分子的空间图解表示。示有 $\alpha$ ， $\beta$  和 $\gamma$  环糊精。

图 2 是用于形成表 1 所陈述的膜的挤压机的图解图。

图 3 是用于测定本发明膜渗透性的测试仪器的图解。

我们也已发现，糊精衍生物在本发明的热塑材料中的包含物可以改善膜的其它性能，如表面张力、静态电荷性质和可以提高此防护材料对涂层和印刷的适应

性的别的性能。环糊精衍生物材料可以被包含在大多数的热塑膜和薄板中。

### 发明的详细描述

#### 膜

膜或薄板是热塑树脂的平的没有支撑的切面，其厚度比它的宽度和长度小得多。通常认为膜是 0.25 毫米 ( mm ) 或更少，典型地为 0.01 到 20mm 厚。薄板的范围可以从 0.25mm 到几厘米 ( cm )，典型地为 0.3 到 3mm 厚。膜或薄板可以单独使用或通过层压、共挤压或涂敷与其它薄板、织物或结构单元联合使用。对本发明，术语“织物”包括膜、薄板、半刚性和刚性薄板以及形成的刚性单元。重要性能包括抗拉强度、伸张度、刚度、撕裂强度和抵抗性能；光学性能包括混浊度、透明度；化学抵抗性能如水吸收和包括水汽及其它渗透物在内的各种渗透物的转移；电学性能如绝缘常数；耐久性能包括收缩、裂缝、耐气候性，等等。

采用各种过程包括吹制热塑挤压，线性双轴定向膜挤压以及通过用熔融热塑树脂流延，单体或聚合物（水或有机溶剂）分散体系流延，将热塑材料成形为防护膜。这些方法是熟知的生产过程。以下为聚合热塑塑料中致使形成成功防护膜的特性。制造热塑聚合物的技术人员已经学会为热塑塑料的加工配制聚合物材料，特别是通过控制分子量终止使用操作（熔体指数已经被热塑工业选择为分子量的一种量度--熔体指数与分子量，密度和结晶性成反比）。吹制的热塑挤压聚烯烃（LDPE，LLDPE，HDPE）最常用于热塑聚合物，虽然聚丙烯，尼龙，腈类，PETG，和聚碳酸酯有时也用于制造吹制膜。聚烯烃典型地具有从 0.2 到 3g/10min 的熔体指数，约 0.910 到 0.940g/cc 的密度和从 200000 – 500000 范围的分子量。对于双轴取向的膜挤压，最经常使用的聚合物为主要基于聚乙烯和聚丙烯的烯烃（熔体指数从约 0.4 到 4g/10min，分子量约 200000 – 600000）。也可以使用聚酯和尼龙。对于流延，熔融热塑树脂或单体分散物典型地是由聚乙烯或聚丙烯制得的。偶尔，尼龙、聚酯和 PVC 也被流延。对于水基的丙烯酸氨基甲酸乙酯的辊轧涂层和 PVDC 等，在涂敷之前分散物被聚合至一种最佳的结晶性和分子量。

各种热塑材料被用于制造膜和薄板材。这些材料包括聚（丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯）共聚物，丙烯酸聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯，聚正丁基丙烯酸酯，聚（乙

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**